

特開平10-237143

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月8日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup> C 0 8 F 297/02 H 0 1 B 1/12 H 0 1 M 6/18 10/40	識別記号	F I C 0 8 F 297/02 H 0 1 B 1/12 Z H 0 1 M 6/18 E 10/40 B
(21) 出願番号 (22) 出願日	特願平9-54100 平成9年(1997) 2月21日	審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 13 頁)  (71) 出願人 000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  (72) 発明者 平原 和弘 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所 内  (72) 発明者 中西 暢 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号 信越化学工業株式会社コーポレートリサ ーチセンター内  (74) 代理人 弁理士 好宮 幹夫  最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロッケーグラフト共重合体およびこれを用いて作製した高分子固体電解質

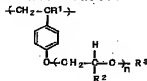
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高分子系の固体電解質において、ポリアルキレンオキシドとリチウム系無機塩から成る電解液に対して膨潤、溶解せず、高温時における電解液の保液性、機械的強度、高いイオン伝導性、成形性等に優れたブロッケーグラフト共重合体とそれを用いて作製した高分子固

体電解質を提供する。

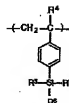
【解決手段】 下記一般式 I で表される重合体のブロック鎖 A と、一般式 II で表される重合体のブロック鎖 B とから成るブロッケーグラフト共重合体、およびこれに非水系電解液を添加した高分子固体電解質である。

【化 1 5】



..... I ブロック鎖 A

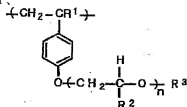
【化 1 6】



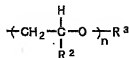
..... II ブロック鎖 B

## 【特許請求の範囲】

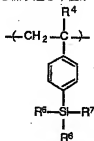
【請求項 1】 一般式 I、



(ここに、 $\text{R}^1$  は水素原子、メチル基またはエチル基、 $\text{R}^2$  は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^3$  はアルキル基、アリール基、アシル基、シリル基またはシアノアルキル



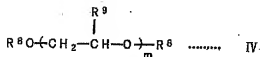
で示されるグラフト鎖の数平均分子量は 45 以上 4400 以下である) で表される繰り返し単位から成る重合度



(ここに、 $\text{R}^4$  は水素原子、メチル基またはエチル基、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  はメチル基またはエチル基である) で表される繰り返し単位からなる重合度 200 以上の重合体のブロック鎖 B とから構成され、ブロック鎖 A とブロック鎖 B の成分比が 1 : 20 ~ 20 : 1 である重合度 210 以上のブロックグラフト共重合体。

【請求項 2】 前記請求項 1 に記載のブロックグラフト共重合体に、一般式 IV、

【化 4】



(ここに、 $\text{R}^8$  は水素原子、炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基、アリール基、アシル基、シリル基またはシアノアルキル基、 $\text{R}^9$  は水素原子、メチル基またはエチル基、 $m$  は 1 ~ 25 の整数で、数平均分子量は 45 以上 1200 以下である) で表される繰り返し単位からなるポリアルキレンオキシaid、およびリチウム系無機塩を添加して成る高分子固体電解質。

【請求項 3】 前記リチウム系無機塩が、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  から選択される少なくとも一種の化合物であり、前記ブロックグラフト共重合体中のアルキレンオキシaidユニット (一般式 I) に対して 0.05 ~ 10 モル % 添加して成る請求項 2 に記載の高分子固体電解質。

【化 1】

..... I    ブロック鎖 A

基、 $n$  は 1 ~ 100 の整数であり、式中の一般式 I I、

【化 2】

..... II    グラフト鎖

10 以上の重合体のブロック鎖 A と、一般式 I I I、

【化 3】

..... III    ブロック鎖 B

【発明の詳細な説明】  
【0001】  
【発明の属する技術分野】本発明は、一次電池素子、二次電池素子として有用な高分子固体電解質、特にフィルム状ポリマーバッテリーに最適な高分子固体電解質に関するものである。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一次電池素子、二次電池素子として有用な高分子固体電解質、特にフィルム状ポリマーバッテリーに最適な高分子固体電解質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より研究開発されている固体電解質としては、 $\beta$ -アルミナ、 $\text{Li}_2\text{TlO}_3$ 、 $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ 、 $\text{AgI}$  あるいはリンタングステン酸といったいわゆる無機系材料が広く知られている。しかし、無機系材料は、1) 比重が重い、2) 任意の形状に成形できない、3) 柔軟で薄いフィルムが得られない、4) 室温でのイオン伝導性が低い等の欠点があり、実用上の問題となっている。

【0003】近年、上記の欠点を改良する材料として、有機系材料が注目されている。有機系の一般的な組成は、ポリアルキレンオキシaid、シリコンゴム、フッ

素樹脂またはポリホスファゼン等のマトリックスとなる高分子に、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 等のキャリアとなる電解質（主に無機塩類）を混合、溶解させた高分子固体電解質から構成されている。このような高分子固体電解質は、無機系材料に比較して軽量で柔軟性があり、フィルムへの加工、成形が容易であるという特徴を有しているが、ここ数年、これらの特徴を維持しつつ、より高いイオン伝導度を発現する高分子固体電解質を得るための研究開発が活発に行われている。

【0004】現在のところ、より高いイオン伝導性を付与する手法として、最も効果的なものは、従来よりリチウムイオン電池として使用されてきた、非プロトン系有機電解液を高分子固体電解質をなんらかの方法で吸収させ、ゲル状の固体電解質として利用する技術である

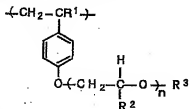
(M. Armand, Solid States Ionics, 69, pp. 309~319 (1994) 参照)。このゲル状固体電解質のマトリックスとして使用される高分子には、大別して、イ) ポリエーテル系、フッ素樹脂等の直鎖状高分子、ロ) ポリアクリル酸系等の架橋高分子の二種類がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記イ) 直鎖状高分子の応用例としては、I. E. Kelly et al., J. Power Sources 14, pp. 13 (1985) や米国特許第5,296,318号等が挙げられるが、いずれの場合も高分子から電解液が漏れ出したり、膜の強度が脆弱であったりした。また、マトリックスとなる高分子に対して電解液が可塑剤として働くため、系の温度が少しでも上昇すると高分子自体が電解液に溶けてしまう等の問題点があった。

【0006】他方、ロ) 架橋型高分子では、電解液を加えた液状モノマーを重合させて電解質を含む架橋高分子とする方法 (PCT/JP91/00362, 国際公開番号W091/14294) 等が提案されているが、この方法では、重合体の架橋度を高くすると、イオン伝導度は極端に低下し、反対に架橋度を低くすると、今度は重合体の固体強度（弾性率）が脆弱になり、十分な強度を有する膜が得られないという問題があった。

【0007】また、前記イ)、ロ)のいずれの方法でも



(ここに、 $\text{R}^1$  は水素原子、メチル基またはエチル基、 $\text{R}^2$  は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^3$  はアルキル基、アリール基、アシル基、シリル基またはシアノアルキル

高温時には電解液が揮散してしまうため、実用化が進められている電力平坦化用や電気自動車用等の高温（60～80℃）で作動する大型電池等に用いる高分子固体電解質としては不満足な点が多かった。

【0008】一方、本出願人は、先に特許第1842047号（a発明とする）において、本発明のモデルとなるブロックグラフト共重合体とその製造方法について提案した。また、特許第1842048号（b発明とする）では、このブロックグラフト共重合体のイオン伝導度を高めるために、そのアルキレンオキサイドユニットに対して0.05～80モル%のLi、Na、K、Cs、Ag、CuおよびMgから選ばれる少なくとも1種の元素を含む無機塩を混合させたブロックグラフト共重合体組成物を提案した。

【0009】特公平5-74195号公報（c発明とする）では、同様のブロックグラフト共重合体のLiイオン塩との複合物を電解質として内蔵したLi電池を、また特開平3-188151号公報（d発明とする）では、これと同じブロックグラフト共重合体の無機イオン塩複合物にポリアルキレンオキサイドを添加してなるブロックグラフト共重合体組成物を提案した。

【0010】上記（b）、（c）および（d）の発明では、得られたブロックグラフト共重合体に、これを溶解する有機溶剤を無機塩等と共に加えて溶解し、成形後、有機溶剤を乾燥除去したものを高分子固体電解質として用いてきたが、いずれの高分子固体電解質も高温時における電解液の保液性や機械的特性が十分ではなく、改善の余地が残されていた。

【0011】従って、本発明の目的は、高分子系の固体電解質に関して、特に高温時における電解液の保液性や機械的強度に優れると共に、高いイオン伝導性、成形性等を兼ね備えた高分子固体電解質を提供しようとするものである。

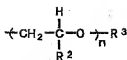
【0012】

【課題を解決するための手段】このような課題を解決するために、本発明の請求項1に記載した発明は、一般式I、

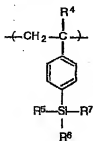
【化5】

..... I ブロック鎖A

基、nは1～100の整数であり、式中の一般式I、【化6】



で示されるグラフト鎖の数平均分子量は 45 以上 4400 以下である) で表される繰り返し単位から成る重合度

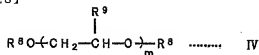


(ここに、 $\text{R}^4$  は水素原子、メチル基またはエチル基、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  はメチル基またはエチル基である) で表される繰り返し単位からなる重合度 200 以上の重合体のブロック鎖 B とから構成され、ブロック鎖 A とブロック鎖 B の成分比が 1:20~20:1 である重合度 210 以上のブロック-グラフト共重合体である。

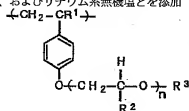
【0013】このブロック-グラフト共重合体を本発明の高分子固体電解質の高分子マトリックスとして使用すれば、ポリアルキレンオキシサイドとリチウム系無機塩から成る電解液に対して膨潤、溶解せず、特に高温時における電解液の保液性、機械的強度、高いイオン伝導性、成形性等に優れた高分子固体電解質を得ることができる。

【0014】そして、前記ブロック-グラフト共重合体に、非水系電解液として、一般式 I V、

【化 8】



(ここに、 $\text{R}^8$  は水素原子、炭素原子数 1~3 のアルキル基、アリール基、アシル基、シリル基またはシノアルキル基、 $\text{R}^9$  は水素原子、メチル基またはエチル基、 $m$  は 1~25 整数でかつ数平均分子量は 45 以上 1200 以下である) で表される繰り返し単位からなるポリアルキレンオキシサイド、およびリチウム系無機塩とを添加



(ここに、 $\text{R}^1$  は水素原子、メチル基またはエチル基、 $\text{R}^2$  は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^3$  はアルキル基、アリール基、アシル基シリル基またはシノアルキル基、

20

30

40

..... II    グラフト鎖

10 以上の重合体のブロック鎖 A と、一般式 I I、  
【化 7】

..... III    ブロック鎖 B

して高分子固体電解質を構成することができ(請求項 2)、この場合、前記リチウム系無機塩を、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  および  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  から選択される少なくとも一種の化合物とし、前記ブロック-グラフト共重合体の一般式 I I のアルキレンオキシサイドユニットに対して 0.05~10 モル% 添加するのが好ましい(請求項 3)。

【0015】このようにして選択した組成からなる非水系電解液で高分子固体電解質を構成すれば、高温においても電解液の漏出がなく、イオン伝導性の高い高分子固体電解質とすることができる。

【0016】以下、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明者らは、従来のブロック-グラフト共重合体の欠点を改良して、高温時の保液性、イオン伝導性、機械的強度、かつ成形性に優れた高分子固体電解質を得るため、主としてブロック共重合体の強度保持成分であるブロック鎖 B の組成を検討し、トリアルキルシリル基含有スチレン系誘導体を導入すれば有効であることに着目し、本発明を完成させたものである。

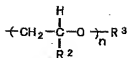
【0017】先ず、本発明のブロック-グラフト共重合体の構造と特性について述べる。本発明のブロック-グラフト共重合体は、一般式 I、

【化 9】

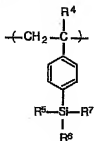
..... I    ブロック鎖 A

$n$  は 1~100 の整数であり、式中の一般式 I I、  
【化 10】

50

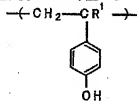


で示されるグラフト鎖の数平均分子量は 45 以上 4400 以下である) で表される繰り返し単位からなる重合体



(ここに、 $\text{R}^4$  は水素原子、メチル基またはエチル基、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  はメチル基またはエチル基である) で表される繰り返し単位からなる重合度 200 以上の重合体のブロック鎖 B とから構成され、ブロック鎖 A とブロック鎖 B の成分比が 1 : 20 ~ 20 : 1 である重合度 210 以上のブロック-グラフト共重合体である。

【0018】このブロック-グラフト共重合体は、夫々一般式 I および I I I で表される同種または異種の繰り返し単位からなる重合体のブロック鎖 A と B が、例えば、 $\text{A}^1 \text{B}^1$ 、 $\text{B}^1 \text{A}^1 \text{B}^1$ 、 $\text{B}^1 \text{A}^1 \text{B}^2$ 、 $\text{B}^1 \text{A}^1 \text{B}^2 \text{A}^1 \text{B}^1$  というように任意に配列されてなるものである。重合体のブロック鎖 A の重合度は 10 以上、同じく B の重合度は 200 以上であって、これから得られるブロック-グラフト共重合体の重合度は 210 以上のもの



(式中  $\text{R}^1$  は前記に同じ) で表される繰り返し単位からなる重合体のブロック鎖 C と、前記一般式 I I I で表される繰り返し単位からなる重合体のブロック鎖 B から構成されている幹分子鎖となるブロック共重合体 T を合成し、次に、このブロック共重合体 T が持つ側鎖のヒドロキシ基に、一般式  $\text{RMe}$  (ここに、 $\text{R}$  は  $\text{t}$ -ブチルエチル、ジフェニルエチレン、ベンジル、ナフタレンまたはクミル基、 $\text{Me}$  はナトリウム、カリウム、またはセシウム原子である) で表される有機アルカリ金属を反応させてカルバニオン化し、これに下記一般式 V I、

【化 13】

..... II グラフト鎖

10 以上の重合体のブロック鎖 A と、一般式 I I I、【化 11】

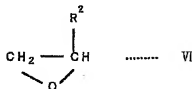
..... III ブロック鎖 B

のである。

【0019】重合体のブロック鎖 A は、高分子電解質としての機能を果たす部分のため、重合度が 10 未満ではこのポリマーの特徴であるマイクロ相分離構造を示さず、また、ブロック鎖 B は、強度 (弾性) を保持する部分のため、重合度が 200 未満ではポリマーの機械的強度が低下してしまう。ブロック鎖 A とブロック鎖 B の成分比は、1 : 20 ~ 20 : 1 であることが必要で、これが 1 : 20 未満ではグラフト成分が少な過ぎてイオン伝導能が低下し、20 : 1 を超えると逆にグラフト成分の影響が大き過ぎて、重合体の機械的強度が保持できない。

【0020】このブロック-グラフト共重合体を得るには、例えば、下記一般式 V、【化 12】

..... V ブロック鎖 C



(ここに、 $\text{R}^2$  は前記に同じ) で表されるアルキレンオキサイドを加えてグラフト鎖を成長させればよい。

【0021】この際、出発原料として用いられるブロック鎖 B および C からなる幹分子としてのブロック-グラフト共重合体 T は、先ず、4-ヒドロキシステレン、4-(1-メチルエチル) フェノール等で示される前記一般式 V で示される残基を含有するモノマー化合物について、そのフェノール性水酸基をトリアルキル基や

トリアルキルシリル基で保護しておき、これとトリアルキルシリルシレン、あるいは $\alpha$ -アルキルトリアルキルシリルシレン等のモノマー化合物をリビングアニオン重合法により重合し、次に酸等で加水分解することによって得ることができる。

【0022】この重合に用いられる開始剤には、*n*-ブチリチウム、*sec*-ブチリチウム、*tert*-ブチリチウム等の有機金属化合物が例示されるが、これらの内では特に、*sec*-ブチリチウムが好ましい。この使用量は、仕込み化合物量と共に得られる重合体の分子量を決定するので、所望の分子量に応じて決めればよい。また、開始剤濃度は、得られたブロック共重合体Tを構成するブロック鎖Cの重合度が10以上あるので、通常は反応溶媒中で $10^{-2} \sim 10^{-4}$  モル/リットルになるように調整する。

【0023】重合は一般に有機溶媒中で行われるが、これに使用される有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、*n*-ヘキサン、テトラヒドロフラン等のアニオン重合用の溶媒が好ましい。重合に供するモノマー化合物の濃度は、1~10重量%が適切であり、重合反応は、圧力 $10^{-5}$  Torr以下の高真空中、または精製して水分等の有害物質を除去したアルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気中で、攪拌下に行うのが好ましい。

【0024】保護基の脱離は、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニリウム等の溶媒中で加熱下に塩酸または臭化水素酸等の酸を滴下することによって容易に行うことができる。

【0025】このようにして得られたブロック共重合体Tのヒドロキシル基のカルバニオン化は、これをテトラヒドロフラン等の溶媒に、濃度が1~30重量%、好ましくは1~10重量%になるように溶解し、これに有機アルカリ金属を加え、0~40℃で30分~6時間攪拌することにより行われる。

【0026】この反応に用いられる有機アルカリ金属としては、例えば、*t*-ブトキシカリウム、ナフタレンカリウム、ジフェニルエチレンカリウム、ベンジルカリウム、クミルカリウム、ナフタレントリウム、クミルセシウム等が挙げられるが、これらの内では特に、*t*-ブトキシカリウムが好ましい。

(アルケンオキシサイドのモル数/有機アルカリ金属のモル数) × アルケンオキシサイドの分子量・・・①

【0032】例えば、グラフト鎖の長さが数平均分子量で2000のブロックグラフト共重合体を製造するには、ブロック鎖Cを $7 \times 10^{-3}$  モル含むブロックグラフト共重合体に、有機アルカリ金属を $5 \times 10^{-3}$  モル加えてカルバニオン化した後、アルケンオキシサイド22gを加えればよい。また、グラフト鎖の長さが数平均分子量で45のブロックグラフト共重合体を製造するには、上記各成分を全て等モルにすればよい。さらに数平均分子量が45~4400のものでは、その中間を任意

【0027】この反応の確認は、生成物をトリメチルシリルクロライドと反応させた後、メタノール中で沈殿させて精製後、乾燥して単離した試料を、 $^1\text{H-NMR}$ によってヒドロキシル基の消滅、トリメチルシリル基の増加量を測定することにより行うことができ、有機アルカリ金属のヒドロキシル基への反応を定量的に把握できる。また、GPC溶出曲線によって、ブロック鎖が架橋や分解反応を受けていないことも確認できる。

【0028】カルバニオン化したブロック共重合体Tは、次に前記一般式VIで示されるアルケンオキシサイド、例えば、エチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド等を蒸気状あるいは液状で加え、40~80℃で5~48時間攪拌すると、ブロックグラフト共重合体を得ることができる。アルケンオキシサイドをグラフト化した重合溶液は、これを水中に注ぐとブロックグラフト共重合体が沈殿し、それをろ過、乾燥して単離する。

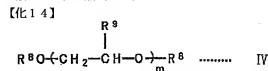
【0029】このブロックグラフト共重合体のキャラクタリゼーションは、膜透過圧計で数平均分子量を測定し、赤外吸収スペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ で構造や組成を決定し、その結果からグラフト鎖の重合度を決定することができる。また、GPC溶出曲線で、目的物が単離できているか否かの判断と分子量分布を推定することができる。

【0030】この幹分子となるブロック共重合体Tの重合およびこれのグラフト鎖成長のための反応は、通常有機溶媒中で行われるが、これに使用できる有機溶媒の例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロピラン、ベンゼン等が挙げられる。また重合停止剤としては、例えば、ヨウ化メチル、ベンジルクロライド、トリシリルメチルクロライド等を挙げることができる。

【0031】グラフト鎖の長さの制御は、ブロックグラフト共重合体に含まれるブロック鎖Cのモル数と、カルバニオン化するときの有機アルカリ金属の量と、アルケンオキシサイドの量とで決定される。すなわち、有機アルカリ金属の量は、ブロック鎖Cのモル数を超えてはならず、また、グラフト鎖の長さは、下記数式①で表される。

に選択することにより達成される。

【0033】本発明の高分子固体電解質は、このようにして得られたブロックグラフト共重合体に、非水系電解液として、一般式IV、



(ここに、 $\text{R}^8$  は水素原子、炭素原子数1~3のアルキ

ル基、アリール基、アシル基、シリル基またはシアノアルキル基、 $R^3$  は水素原子、メチル基またはエチル基、 $m$  は1〜25整数でかつ数平均分子量は45以上1200以下である)で表される繰り返し単位からなるポリアルキレンオキシサイド、およびリチウム系無機塩とを添加することで行われる。

【0034】上記ブロックグラフト共重合体に添加されるポリアルキレンオキシサイドは、該共重合体のグラフト鎖に対しては非常に高い溶解性を持つものの、ブロック鎖B(機械的強度を保持する部分)には非相溶で、高い誘電率と極低い蒸気圧( $n=8$ 以上では蒸気圧は実質的に零)を有し、しかもリチウム系無機塩類に対する溶解性、イオン解離能等に優れた非水系電解液を形成するもので、本発明の高分子固体電解質中では、グラフト鎖に働く強い浸透圧によって液体状態のまま安定に保持される。

【0035】このようなポリアルキレンオキシサイドには、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジプロピルエーテルおよびこれら化合物のエチレングリコール構造をプロピレングリコール構造に置き換えた化合物が挙げられ、その1種または2種以上の組み合わせで使用される。

【0036】そして、ここに添加されるリチウム系無機塩としては、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$  および  $LiN(CF_3SO_2)_2$  等が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上の組み合わせで使用される。

【0037】このリチウム系無機塩の添加量は、前記ブロックグラフト共重合体の一般式Iで表されるアルキレンオキシサイドユニットに対して0.05〜10モル%とするのがよく、前記ポリアルキレンオキシサイドに対する塩濃度は、0.1〜5モル/リットル、好ましくは0.5〜3モル/リットルである。0.1モル/リットル未満では電極中のイオンキャリア数が少なくなり、電極利用率が低下する。

【0038】また、このポリアルキレンオキシサイドとリチウム系無機塩とからなる非水系電解液の、ブロックグラフト共重合体に対する添加割合は、20重量%以上、特に100〜300重量%が好ましい。

【0039】ブロックグラフト共重合体へのリチウム系無機塩とポリアルキレンオキシサイドの配合方法は特に制限はなく、例えば、ブロックグラフト共重合体にリチウム系無機塩とポリアルキレンオキシサイドとを添加して、常温または加熱下で機械的に混練する方法、プロ

ックグラフト共重合体とリチウム系無機塩とを共通の良溶媒に溶解した後、成膜し、得られた膜をポリアルキレンオキシサイドに浸漬する方法等任意に選択することができ。特に後者の方法は、ブロックグラフト共重合体の保持できるポリアルキレンオキシサイドの飽和量がグラフト鎖の組成により一義的に決まるため、膜状の高分子固体電解質を調整するのに簡便で再現性の高い方法といえる。

【0040】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中のブロック共重合体は各成分を「bー」でつないで、例えばポリー-pトリメチルシリルスチレン、ポリー-pヒドロキシスチレン、ポリー-pトリメチルシリルスチレンの3成分3元ブロック共重合体を、「ポリ(pトリメチルシリルスチレン-b-pヒドロキシスチレン-b-pトリメチルシリルスチレン)」と表わし、グラフト共重合体は各成分を「gー」でつないで、例えばポリー-pトリメチルシリルスチレン、ポリー-pヒドロキシスチレン、ポリー-pトリメチルシリルスチレンの3成分3元ブロック共重合体とポリエチレンオキシサイドとのブロックグラフト共重合体を、「ポリ[pトリメチルシリルスチレン-b-(pヒドロキシスチレン-gエチレンオキシサイド)-b-pトリメチルシリルスチレン]」と表記する。

【0041】

【実施例】

(実施例1-1) [ポリ(pトリメチルシリルスチレン-b-pヒドロキシスチレン-b-pトリメチルシリルスチレン)・・・幹高分子鎖となるブロック共重合体Tの合成]

10<sup>-5</sup> Torrの高真空下でテトラヒドロフラン250 ml中に開始剤としてsec-ブチリチウムの1.9×10<sup>-4</sup>モルを仕込んだ。この混合溶液を-78℃に保ち、テトラヒドロフラン100 mlで希釈した10.4 gのpトリメチルシリルスチレンを添加して、30分間攪拌しながら重合させた。この反応溶液は赤色を呈した。次に、テトラヒドロフラン85 mlで希釈したp-tert-ブチルシリレンを9.9 g加えて30分間、攪拌下で重合させた。この溶液は黄色を呈した。これにテトラヒドロフラン95 mlで希釈したpトリメチルシリルスチレンを10.3 g加え、さらに30分間、攪拌下で重合させた。このとき溶液は、再度赤色を呈した。重合終了後、反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られた重合物を沈殿させた後、分離し、乾燥して30.6 gの重合体を得た。

【0042】この重合体のGPC溶出曲線は、単峰性であり、分子量分布(Mw/Mn)も1.09と極めて高い単分散性を示した。膜浸透圧法により測定した数平均

分子量は  $1.6 \times 10^4$  g/モルであり、また赤外吸収スペクトル、および  $^1\text{H-NMR}$  の分析結果は、以下の通りであった。

赤外吸収スペクトル (極大吸収波数:  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{KB r}$ ) ; 2954、2925、1600、1506、1450、1400、1365、1247、1162、1114、854、835、755、725、

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ;

0.1~0.3 ppm: (s, 9H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )

1.2~1.4 ppm: (s, 9H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

0.2~2.1 ppm: (ブロード, 3H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}$ )

6.2~6.8 ppm: (ブロード, 4H,  $-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4$ )

7.0~7.4 ppm: (ブロード, 4H,  $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ )

【0043】これらの結果から、得られた重合体がポリ(ポトリメチルシリルスチレン- $\text{b}$ - $\text{p}$ - $\text{tert}$ -ブトキシチレン- $\text{b}$ -ポトリメチルシリルスチレン)であることが確認された。また、各モノマーの重合度は、両末端のポトリメチルシリルスチレンが、夫々310、 $\text{p-tert}$ -ブトキシチレンが300、総計920であった。

【0044】次に、得られたトリブロック共重合体をアセトンに溶解し、塩酸を用いて還流下6時間の加水分解を行うことにより、ポトリメチルシリルスチレン34部/ $\text{p-tert}$ -ブトキシチレン32部/ $\text{p-tert}$ -ブトキシチレン34部からなるポリ(ポトリメチルシリルスチレン- $\text{b}$ - $\text{p-tert}$ -ブトキシチレン- $\text{b}$ -ポトリメチルシリルスチレン)を合成した。このトリブロック共重合体の赤外吸収スペクトルおよび  $^1\text{H-NMR}$  の分析結果は、以下の通りであった。

赤外吸収スペクトル (極大吸収波数:  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{KB r}$ ) ; 3300、3010、2945、1600、1506、1448、1400、1247、1162、852、836、755、725、

$^1\text{H-NMR}$  (1,4-Dioxane- $d_8$ ) ;

0.1~0.1 ppm: (s, 9H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )

0.9~2.1 ppm: (ブロード, 3H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}$ )

6.1~6.5 ppm: (ブロード, 4H,  $-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4$ )

6.8~7.2 ppm: (ブロード, 4H,  $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ )

【0045】なお、このポリ(ポトリメチルシリルスチレン- $\text{b}$ - $\text{p-tert}$ -ブトキシチレン- $\text{b}$ -ポトリメチルシリルスチレン)におけるポトリメチルシリル

チレン/ $\text{p-tert}$ -ブトキシチレン/ $\text{p-tert}$ -ブトキシチレンの組成比と分子量は、各モノマーの仕込み量と開始剤の濃度とから任意に選択することができる。

【0046】(実施例1-2) [ポリ(ポトリメチルシリルスチレン- $\text{b}$ - $\text{p-tert}$ -ブトキシチレン- $\text{b}$ -ポトリメチルシリルスチレン)・・・幹分子鎖となるブロック共重合体Tの有機アルカリ金属によるカルバニオン化]

前記実施例1-1で得られたポリ(ポトリメチルシリルスチレン- $\text{b}$ - $\text{p-tert}$ -ブトキシチレン- $\text{b}$ -ポトリメチルシリルスチレン)の7.9gを高真空下で400mlのテトラヒドロフランに溶解した。この溶液に40℃で0.017モルの $\text{tert}$ -ブトキシカルウムを加えた。この溶液を1時間攪拌後、さらに0.17モルのヨウ化メチルを加えて反応させた後、反応液をメタノール中に注ぎ、得られた重合体を沈殿させて分離した。

【0047】この重合体を  $^1\text{H-NMR}$  で分析したところ、ヒドロキシル基のピークが消失し、メトキシ基のピークが増加していることを確認した。また、GPCの溶出曲線から求められた分子量分布 ( $M_w/M_n=1.09$ ) は、カルバニオン化以前と変わらなかった。以上の結果から、ブロック共重合体のヒドロキシル基のカルバニオン化反応は定量的に進行し、主鎖の切断や架橋等の副反応を生じていないことが明らかとなった。

【0048】(実施例1-3) [エチレンオキサイドによるポリ(ポトリメチルシリルスチレン- $\text{b}$ - $\text{p-tert}$ -ブトキシチレン- $\text{b}$ -ポトリメチルシリルスチレン)からのブロックグラフト共重合体の合成]

前記実施例1-1で得られたポリ(ポトリメチルシリルスチレン- $\text{b}$ - $\text{p-tert}$ -ブトキシチレン- $\text{b}$ -ポトリメチルシリルスチレン)の8.0gを  $10^{-4}$  Torr の高真空下で390mlのテトラヒドロフランに溶解した。この溶液に25℃で、5ミリモルの $\text{tert}$ -ブトキシカルウムを加えて1時間攪拌後、エチレンオキサイド13.2gを添加した。これを70℃に保ち、20時間攪拌を続けた。その後、ヨウ化メチルを加えて重合を停止させてから、反応液を水中に注ぎ、重合体を沈殿分離し、乾燥して、21.2gの重合体を得た。

【0049】この重合体のGPC溶出曲線は、単峰性で対称性がよく、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) も1.1と極めて狭い単分散性を示したことにより、これが単一の重合体であることを確認した。また、光散乱測定により、数平均分子量は  $4.4 \times 10^4$  g/モルであり、さらに赤外吸収スペクトルおよび図1に示す  $^{13}\text{C-NMR}$  測定の結果は、幹分子鎖である $\text{p-tert}$ -ブトキシチレンへのグラフト化率はほぼ100%であり、ポリエチレンオキサイドの組成は63%、グラフト鎖の重合度が21(数平均分子量は924g/モル)であることを確認した。

赤外吸収スペクトル (極大吸収波数  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{KB r}$ ) ; 3438、3081、2919、1600、1511、



1492、1452、1351、1247、1125、950、838、757、725、

<sup>13</sup> C-NMR (THF-d<sub>8</sub>) による測定結果は、図1に示す。

【0050】このブロックグラフト共重合体を、1、4-ジオキサンに溶解して成膜したフィルムを染色剤であるオスミウム酸で処理し、撮影した電子顕微鏡写真を図2に示した。オスミウム酸はグラフト鎖であるポリエチレンオキシドのみを選択的に染色するので、図中黒い相が染色されたポリエチレンオキシド相（グラフト鎖）、白い相が染色されなかったポリ-*p*-トリメチルシリルステレン相（幹分子鎖）に対応する。すなわち、このフィルムはポリエチレンオキシド相が「マトリックス」で、ポリ-*p*-トリメチルシリルステレン相が「球」という明確なミクロ相分離構造を形成していることがわかる。

【0051】また、このフィルムのガラス転移温度（T<sub>g</sub>）や融解点（T<sub>m</sub>）を知るために、示差走査熱量計DSC-20（セイコー電子工業社製商品名）による熱容量測定を行った。その結果、*p*-トリメチルシリルステレンのT<sub>g</sub>は、115℃と観測されたが、ポリエチレンオキシドのT<sub>m</sub>は見つからず、逆に-43℃付近に明確なT<sub>g</sub>の存在することが明らかとなった。このことは、グラフト鎖であるポリエチレンオキシドが結晶化しておらず、全てアモルファス状態であることを示唆している。さらに、示差熱天秤（TG/DTA）を用いた熱分析では、この共重合体の加熱減量は300℃まで全く観測されず、非常に熱安定性のよいことがわかった。305℃からは急激な熱分解が始まり、450℃で完全に炭化した。

【0052】（実施例1-4）【高分子固体電解質の作製とその評価】

このようにして得られたブロックグラフト共重合体3.0gとLiClO<sub>4</sub>0.6gを60mlの1、4-ジオキサンに溶解した後、テフロン板上に流延した。次いでアルゴンガス気流下、室温で24時間静置して過剰

の溶媒を除去した後、さらに90℃で24時間減圧乾燥し、厚さ約30μmの薄膜を得た。次にこの薄膜を1モル/リットルのLiClO<sub>4</sub>を溶解したポリエチレングリコールジメチルエーテル（Mn=350）中に1時間浸漬した後取り出し、80℃で24時間乾燥した。

【0053】このようにして得られた高分子固体電解質薄膜は、ブロックグラフト共重合体の自重に対して200重量%のポリエチレングリコールジメチルエーテルを含有しているにも拘らず、強靱で動的粘弾性試験機RSA-11（Rheometric Inc. 社製商品名）による弾性率は、 $2.2 \times 10^7$  dyne/cm<sup>2</sup>以上を示した。また、本高分子固体電解質薄膜を50kg/cm<sup>2</sup>の荷重で圧縮しても、内部に添加されたポリエチレングリコールジメチルエーテルは滲出しなかった。

【0054】示差熱天秤を用いた熱分析では、この薄膜の重量減少は170℃まで皆無であり、非常に高い熱安定性を示すと共に、高温においても揮発成分が発生しないため、極めて安全性の高い高分子固体電解質といえる。また、この膜を直径10mmの円板状に切り出し、両面にリチウム極板を挟んで電極を形成し、周波数5Hz～5MHzの交流インピーダンス測定装置：マルチフリケンシーLCRXメーター：モデル4192A（横河ヒューレットパッカード社製商品名）を用い、複素インピーダンス法によりイオン伝導度を算出した。その結果、25℃で $1.4 \times 10^{-4}$  S/cm、80℃では $1.0 \times 10^{-3}$  S/cmの値を得た。

【0055】（実施例2～9）【異なる種類のポリアルキレンオキシドとリチウム系無機塩を添加した高分子固体電解質とその評価】

実施例1-4において、ポリアルキレンオキシドとリチウム系無機塩を表1に示したように変えた他は、同様の条件で高分子固体電解質を作製し、同様の試験をして評価し、その結果を表1に併記した。

【0056】

【表1】

ポリアルキレンオキシサイドとリチウム系無機塩の種類と添加率										イオン電導度 (***)
ポリ アル キレン オキシ サイド (容重比)	リチウム系無機塩		濃度 (%)	添加率 (重量%)	伸び率 (%)					
	種類	種類								
実施例 2	ポリエチレングリコール、Mn 200		LiClO <sub>4</sub>	1.0	23.0	2.3	45	3.5		
実施例 3	ポリエチレングリコール、Mn 1000		LiBF <sub>4</sub>	1.0	20.0	3.1	39	0.5		
実施例 4	ジエチレングリコールモノメチルエーテル		LiPF <sub>6</sub>	3.0	14.0	4.3	29	4.6		
実施例 5	ジエチレングリコールジメチルエーテル		LiCF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	2.0	19.0	3.9	25	4.9		
実施例 6	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn 350		LiAsF <sub>6</sub>	1.0	21.0	2.1	46	1.0		
実施例 7	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn 500		LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2.0	20.0	3.3	41	0.9		
実施例 8	ジエチレングリコールジメチルエーテル (20)									
実施例 9	ジエチレングリコールジメチルエーテル (80)		LiClO <sub>4</sub>	1.0	22.0	1.9	58	3.7		
実施例 10	ジエチレングリコールジメチルエーテル (50)									
実施例 11	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、 Mn 350		LiBF <sub>4</sub>	1.0	21.0	1.9	55	3.1		

\*: (モル/リットル)、 \*\*: (10<sup>7</sup> dyne/cm<sup>2</sup>)、 \*\*\*: (80℃, 10<sup>-3</sup> S/cm)

【0057】これより、本発明の高分子固体電解質では、多量のポリアルキレンオキシサイドとリチウム系無機塩を含有しているにも拘らず、膜強度は殆ど低下せず、また高いイオン伝導度を示すことがわかった。

【0058】(実施例 10～14) [異なるグラフト鎖を持つブロッカーグラフト共重合体とこれらから作製した高分子固体電解質の評価]

実施例 1～3において、添加するエチレンオキシサイドの

量を変えて表 2 に示す組成のグラフト鎖を持ったブロッカーグラフト共重合体を合成し、非水系電解液として表 3 に示したポリアルキレンオキシサイドとリチウム系無機塩とに変えた他は、同様にして高分子固体電解質を作製し、同様の試験をして評価結果を表 3 に併記した。

【0059】

【表 2】

サンプル No.	エチレン オキサイドの 添加量 (g)	グラフト鎖			ブロッカーグラフト共重合体の 数平均分子量 ( $M_{av} \times 10^{-4}$ )	
		組成 (%)	数平均分子量 ( $M_n$ )	重合度 (n)	グラフト鎖部分	全体
T-1	19.6	71	1330	30	39.9	56.2
T-2	23.1	74	1568	36	47.0	63.3
T-3	29.5	79	2000	45	60.0	76.3

【0060】

【表3】

ブロッカー グラフト 共重合体の サンプル No.	ポリアルキレンオキサイドとリチウム系触媒の種別と添加率						重合度 (n)	数平均分子量 ( $M_n$ )	重合率 (%)	特性率 (%)	増粘率 (%)	イオン 伝導度 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
	ポリ ア ル キ レ ン オ キ サ イ ド (結晶比)	リチウム系触媒 種類	濃度 (%)	添加率 (重量%)	重合度 (n)	数平均分子量 ( $M_n$ )						
実施例 10	T-1	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、 $M_n 250$	$\text{LiClO}_4$	1.0	280	1.7	58	1.7				
実施例 11	T-1	ポリエチレングリコール、 $M_n 200$	(50) $\text{LiBF}_4$	1.0	290	1.7	60	2.1				
実施例 12	T-2	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、 $M_n 350$	(50)	1.5	290	1.0	37	4.3				
実施例 13	T-2	ジエチレングリコールジメチルエーテル	(10) $\text{LiBF}_4$	1.0	300	0.7	84	3.8				
実施例 14	T-3	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、 $M_n 350$	$\text{LiClO}_4$	1.5	220	0.5	89	1.8				

\* : (モル/リットル)、 \*\* : ( $10^7$  dyne/cm<sup>2</sup>)、 \*\*\* : (80°C,  $10^{-3}$  S/cm)

【0061】（比較例1）米国特許第5,296,318号に記載の高分子固体電解質の形成方法に従い、膜厚100 $\mu$ mのフィルム状固体電解質を作製した。ポリマーはKynar FLEX2801（Attochem社製商品名）1.5gと1モル/リットルのLiPF<sub>6</sub>を溶解したプロピレンカーボネート1.5gを9gのテトラヒドロフランに溶解、混合した後、テフロン製シャーレ上にキャストし、室温下で10時間放置することにより膜厚100 $\mu$ mのフィルムを得た。このフィルムをガラス板上に半日程放置したところ、フィルムの内から電解液のプロピレンカーボネートが流出した。

【0062】（比較例2）比較例1で作製したフィルムを60℃の恒温槽内に3日間保存したところフィルムの重量が20%減少した。これに伴い、イオン伝導度も6 $\times 10^{-4}$  S/cm（25℃）から7 $\times 10^{-5}$  S/cmに悪化した。

【0063】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0064】例えば、上記説明では、本発明の高分子固体電解質を二次電池素子として使用するものとして説明したが、本発明は、一次電池、コンデンサー、エレクトロクロミックディスプレイまたはセンサー等の各種固体電解質化学素子に用いても有効であることは言うまでもない。

## 【0065】

【発明の効果】本発明の高分子固体電解質は、その構成要素である新規組成のブロックグラフト共重合体が、1）明確なミクロ相分離構造を示す、2）機械的強度の高い幹分子が疑似架橋構造を形成し、構造保持の役目を果たすと共に材料強度を高める、3）グラフト成分が比較的低分子でも連続相を形成し、金属イオンの通路を確保する、4）グラフト成分が相溶剤としての機能を有するため、フィルム内に大量の電解液成分を安定に保持できる、5）系内に揮発成分を含有しないため、高温時の熱安定性に優れ、かつ安全性が高い、等の諸特性を有している。

【0066】従って、本発明のブロックグラフト共重合体にポリアルキレンオキシサイドとリチウム系無機塩からなる非水系電解液を添加した高分子固体電解質を電力平坦用や電気自動車等の高温で作動するリチウムイオン二次電池に応用すると、電池の小型化、薄膜化に非常に有効であると共に、極めて安全性の高い電池を作製することができる。

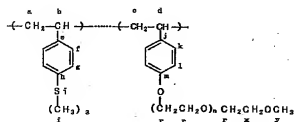
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1-3で得られたブロックグラフト共重合体の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを表わす図面である。

【図2】本発明の実施例1-3で得られたブロックグラフト共重合体から成膜したフィルムを染色処理して組成を示した透過型電子顕微鏡写真である。

【図1】

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>)

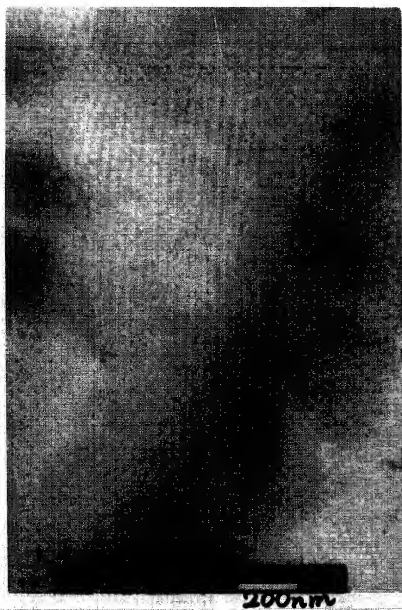


(単位: ppm)

b, d, :	41.6	g :	133.7	k :	127.8	x :	72.8
a, c :	43.3	h :	137.1	l :	114.5	y :	59.9
e :	148.8	i :	-0.8	m :	167.7		
f :	127.9	j :	137.4	r :	71.4		

【図2】

図面代用写真



フロントページの続き

(72)発明者 五十野 善信  
長岡市学校町2-14-21-410

(72)発明者 高野 敦志  
長岡市左近町133-5

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-237143

(43)Date of publication of application : 08.09.1998

(51)Int.Cl.

C08F297/02

H01B 1/12

H01M 6/18

H01M 10/40

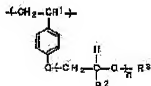
(21)Application number : 09-054100

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 21.02.1997

(72)Inventor : HIRAHARA KAZUHIRO  
 NAKANISHI NOBORU  
 ISONO YOSHINOBU  
 TAKANO ATSUSHI

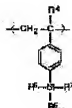
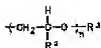
(54) BLOCK-GRAFT COPOLYMER AND POLYMER SOLID ELECTROLYTE PRODUCED FROM THE SAME



(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a new block-graft copolymer useful as a material for a primary electric cell element and a secondary electric cell element, etc.

**SOLUTION:** This block-graft copolymer comprises a block chain A consisting of repeating units of formula I [R<sup>1</sup> is H or methyl; R<sup>2</sup> is H or methyl; R<sup>3</sup> is an alkyl or an aryl; (n) is 1-100; the number average molecular weight of a graft chain of formula II in formula I is 45-4,400] and having ≥10 polymerization degree, and a block chain B of formula III (R<sup>4</sup> is H or methyl; R<sup>5</sup> to R<sup>7</sup> are each methyl or ethyl) and the component ratio of the block chain A to the block chain B is (1:20) to (20:1). Further, the block-graft copolymer has ≥210 polymerization degree. The defect of the conventional block-graft copolymer can be improved by the block-graft copolymer having a trialkylsilyl group- containing styrene derivative as the block chain B



introduced therein by the study about the composition of the block chain B.

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

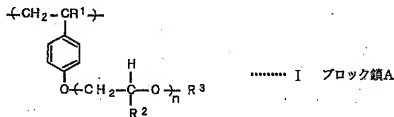
2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]The general formula I[Formula 1]



(R<sup>1</sup> is an integer of 1-100 here, and a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and R<sup>2</sup> are [ a hydrogen atom or a methyl group, and R<sup>3</sup> / an alkyl group, an aryl group, an acyl group, a silyl group or a cyano alkyl group, and n ] the general formulas II in a formula.) [Formula 2]



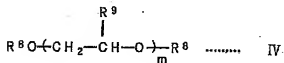
the number average molecular weight of the graft chain come out of and shown — 4400 or less [ 45 or more ] — it is — the block chain A of a with a degree of polymerization [ of ten or more ] which comprises the repeating unit expressed polymer, and the general formula III, [Formula 3]



here — R<sup>4</sup> — a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and R, [ <sup>5</sup> and ]R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> — a methyl group or an ethyl group — it is — a with a degree of polymerization [ of 210 or more ] whose ingredient ratios of the block chain A and the block chain B it comprises the block chain B of a with a degree of polymerization

[ of 200 or more ] which consists of a repeating unit expressed polymer, and are 1:20-20:1 block graft copolymer.

[Claim 2] To said block graft copolymer according to claim 1, it is the general formula IV, [Formula 4]



(An alkyl group with a hydrogen atom and 1-3 carbon atoms, an aryl group, an acyl group, a silyl group or a cyano alkyl group, and  $R^9$  are the integers of 1-25, and  $R^8$  here a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and m) a number average molecular weight — 1200 or less [ 45 or more ] — it is — the polyalkylene oxide which consists of a repeating unit expressed, and the solid polymer electrolyte which adds lithium system mineral salt.

[Claim 3] Said lithium system mineral salt  $LiClO_4$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiPF_6$ ,  $LiAsF_6$ ,  $LiCF_3SO_3$ , And it is at least a kind of compound chosen from  $LiN(CF_3SO_2)_2$ , as opposed to an alkylene oxide unit (general formula II) in said block graft copolymer — 0.05-10-mol % — the solid polymer electrolyte according to claim 2 to add.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a solid polymer electrolyte useful as a primary battery element and a rechargeable battery element, especially the optimal solid polymer electrolyte for a film state polymer battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a solid electrolyte research and development in is done conventionally, what is called inorganic system materials, such as beta-alumina,  $Li_2TiO_3$ ,  $RbAg_4I_5$ , AgI, or phosphotungstic acid, are known widely. 2 [ however, ] whose one specific gravity of an inorganic system material is heavy — it cannot fabricate in arbitrary shape — 3 — a flexible and thin film is not obtained — there is a fault, like the ion conductivity in four room temperatures is low, and it has been a practical problem.

[0003] In recent years, organic system material attracts attention as a material which improves the above-mentioned fault. The general presentation of an organic system Polyalkylene oxide, silicone rubber, It comprises a solid polymer electrolyte which mixed the electrolyte (mainly mineral) used as careers, such as  $LiClO_4$  and  $LiBF_4$ , and in which the polymers used as matrices, such as a fluoro-resin or polyphosphazene, were dissolved. Although such a solid polymer electrolyte is lightweight as compared with an inorganic system material, and is supple and it has the feature that processing to a film and shaping are easy, The research and development for obtaining the solid polymer electrolyte which reveals higher ionic conductivity are done actively, maintaining these features in the past several years.

[0004] The most effective thing as the technique of giving at present more high ion conductivity, A solid polymer electrolyte is made to absorb the aprotic system organic electrolysis liquid conventionally used as



a lithium ion battery by a certain method, It is the art used as a gel solid electrolyte (M. Armand, Solid States Ionics, 69, 309 to pp.319 (1994) reference). It divides roughly into the polymers used as a matrix of this gel solid electrolyte, and there are two kinds of crosslinked polymers, such as straight-chain-shape polymers, such as an I polyether system and a fluoro-resin, and a RO polyacrylic acid system, of them.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]As an application of the above-mentioned I straight-chain-shape polymers, although I.E.Kelly et al., J.Power Sources14, pp.13 (1985), U.S. Pat. No. 5,296,318, etc. are mentioned, In any case, an electrolysis solution began to leak from polymers, and membranous intensity was vulnerable. In order that an electrolysis solution might work as a plasticizer to the polymers used as a matrix, when the temperature of the system rose, there was a problem of the polymers themselves melting into an electrolysis solution.

[0006]On the other hand, although the method (PCT/JP91/00362, international publication number W091/14294) of using as the crosslinked polymer which polymerizes the liquefied monomer which added the electrolysis solution and contains an electrolyte, etc. are proposed in RO bridge construction type polymers, In this method, when the degree of cross linking of the polymer was made high, ionic conductivity fell extremely, when the degree of cross linking was made low on the contrary, the solid intensity (elastic modulus) of the polymer became vulnerable this time, and there was a problem that the film which has sufficient intensity was not obtained.

[0007]Since an electrolysis solution vaporized by any method of said I and RO at the time of an elevated temperature, there were many points dissatisfied as a solid polymer electrolyte used for the large-sized cell etc. which operate at the elevated temperatures (60-80 \*\*) the object for electric power flattening, for electromobility, etc. to which utilization is advanced.

[0008]On the other hand, these people proposed in the patent No. (it is considered as a invention) 1842047 about the block graft copolymer used as the model of this invention, and its manufacturing method previously. In the patent No. (it is considered as b invention) 1842048. In order to raise the ionic conductivity of this block graft copolymer, to that alkylene oxide unit 0.05-80-mol% of Li, The block graft copolymer constituent with which the mineral salt containing at least one sort of elements chosen from Na, K, Cs, Ag, Cu, and Mg was mixed was proposed.

[0009]In JP,5-74195,B (it is considered as c invention). Again Li cell which contained the composite with the Li-ion salt of the same block graft copolymer as an electrolyte in JP,3-188151,A (it is considered as d invention). The block graft copolymer constituent which adds polyalkylene oxide to the inorganic ion salt composite of the same block graft copolymer as this was proposed.

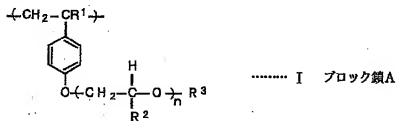
[0010]Although the organic solvent which dissolves this was added to the obtained block graft copolymer with mineral salt etc., it dissolved in it and what carried out dry removal of the organic solvent after shaping has been used as a solid polymer electrolyte in the invention of the above (b), (c), and (d), Neither of the solid polymer electrolytes had enough solution retention of an electrolysis solution and mechanical property at the time of an elevated temperature, and the room for an improvement was left behind.

[0011]Therefore, the purpose of this invention is related with the solid electrolyte of a polymers system, and is excellent in the solution retention and the mechanical strength of an electrolysis solution especially at the time of an elevated temperature, and it tends to provide the solid polymer electrolyte which has high ion

conductivity, a moldability, etc.

[0012]

[Means for Solving the Problem]An invention indicated to claim 1 of this invention in order to solve such a technical problem is the general formula I, [Formula 5]



(R<sup>1</sup> is an integer of 1-100 here, and a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and R<sup>2</sup> are [ a hydrogen atom or a methyl group, and R<sup>3</sup> / an alkyl group, an aryl group, an acyl group, a silyl group or a cyano alkyl group, and n ] the general formulas II in a formula.) [Formula 6]



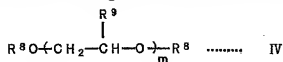
a number average molecular weight of a graft chain come out of and shown — 4400 or less [ 45 or more ] — it is — the block chain A of a with a degree of polymerization [ of ten or more ] which comprises a repeating unit expressed polymer, and the general formula III, [Formula 7]



here — R<sup>4</sup> — a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and R, [ <sup>5</sup> and ]R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> are constituted from the block chain B of a certain with a degree of polymerization [ of 200 or more ] which consists of a repeating unit expressed polymer by a methyl group or the ethyl group, The ingredient ratio of the block chain A and the block chain B is a with a degree of polymerization [ of 210 or more ] which are 1:20-20:1 block graft copolymer.

[0013]If this block graft copolymer is used as a polymers matrix of the solid polymer electrolyte of this invention, It cannot swell and dissolve to the electrolysis solution which comprises polyalkylene oxide and lithium system mineral salt, but the solid polymer electrolyte excellent in the solution retention of the electrolysis solution especially at the time of an elevated temperature, a mechanical strength, high ion conductivity, a moldability, etc. can be obtained.

[0014] And it is the general formula IV as a nonaqueous electrolyte to said block graft copolymer, [Formula 8]

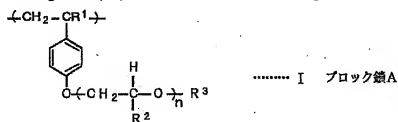


here  $\text{R}^8$  — an alkyl group with a hydrogen atom and 1–3 carbon atoms. An aryl group, an acyl group, a silyl group or a cyano alkyl group, and  $\text{R}^9$  A hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and  $m$  — one to 25 integer — and a number average molecular weight — 1200 or less [ 45 or more ] — it is — the polyalkylene oxide which consists of a repeating unit expressed. And lithium system mineral salt can be added and a solid polymer electrolyte can be constituted (claim 2), Said lithium system mineral salt In this case,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ , It is considered at least as a kind of compound chosen from  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , and  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ , as opposed to the alkylene oxide unit of the general formula II of said block graft copolymer — 0.05–10–mol % — adding is preferred (claim 3).

[0015] Thus, if a solid polymer electrolyte is constituted from a nonaqueous electrolyte which consists of a selected presentation, there is no break through of an electrolysis solution also in an elevated temperature, and it can be considered as an ion-conductive high solid polymer electrolyte.

[0016] Hereafter, although this invention is explained in detail, this invention is not limited to these. In order to obtain a solid polymer electrolyte where this invention persons improved a fault of the conventional block graft copolymer and which was excellent in solution retention at the time of an elevated temperature, ion conductivity, a mechanical strength, and a moldability, A presentation of the block chain B which is mainly an intensity maintenance ingredient of a block copolymer is considered, and if a trialkylsilyl group content styrene system derivative is introduced, this invention will be completed paying attention to an effective thing.

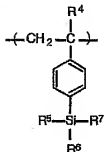
[0017] First, structure and the characteristic of a block graft copolymer of this invention are described. A block graft copolymer of this invention is the general formula I, [Formula 9]



( $\text{R}^1$  is an integer of 1–100 here, and a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and  $\text{R}^2$  are [ a hydrogen atom or a methyl group, and  $\text{R}^3$  / an alkyl group, an aryl group, an acyl group silyl group or a cyano alkyl group, and  $n$  ] the general formulas II in a formula.) [Formula 9]



a number average molecular weight of a graft chain come out of and shown — 4400 or less [ 45 or more ] — it is — the block chain A of a with a degree of polymerization [ of ten or more ] which comprises a repeating unit expressed polymer, and the general formula III, [Formula 11]



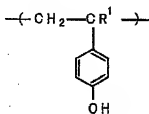
..... III    ブロック鎖B

here —  $\text{R}^4$  — a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and  $\text{R}^5$  and  $\text{R}^6$  and  $\text{R}^7$  are constituted from the block chain B of a certain with a degree of polymerization [ of 200 or more ] which consists of a repeating unit expressed polymer by a methyl group or the ethyl group. The ingredient ratio of the block chain A and the block chain B is a with a degree of polymerization [ of 210 or more ] which are 1:20–20:1 block graft copolymer.

[0018]The block chains A and B of the polymer which consists of the congener or the repeating unit of a different kind expressed with the general formulas I and III, respectively this block graft copolymer, For example, it comes to be arranged like  $\text{A}^1\text{B}^1$ ,  $\text{B}^1\text{A}^1\text{B}^1$ , and  $\text{B}^1\text{A}^1\text{B}^2$  and  $\text{B}^1\text{A}^1\text{B}^2\text{A}^1\text{B}^1$  arbitrarily. Similarly the degree of polymerization of B of the degree of polymerization of the block chain A of a polymer is 200 or more ten or more, and the degrees of polymerization of the block graft copolymer obtained from this are 210 or more things.

[0019]A degree of polymerization does not show the block chain A of a polymer for a portion which achieves a function as a polymer electrolyte, but micro phase separation structure which is the feature of this polymer in less than ten the block chain B. A mechanical strength of polymer will fall [ a degree of polymerization ] by less than 200 for a portion holding intensity (elasticity). An ingredient ratio of the block chain A and the block chain B needs to be 1:20–20:1, this has too few graft ingredients less than 1:20, and when ion conduction ability falls and it exceeds 20:1, its influence of a graft ingredient is too great conversely to hold a mechanical strength of a polymer.

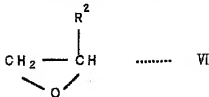
[0020]In order to obtain this block graft copolymer, it is the following general formula V, for example, [Formula 12]



..... V    ブロック鎖C

The block chain C of the polymer which consists of a repeating unit expressed with ( $\text{R}^1$  in a formula is the

same as the above). Block copolymer T used as the trunk chain which comprises the block chain B of the polymer which consists of a repetition unit expressed with said general formula III is compounded. Next, it is the general formula RMe (here) to the hydroxyl of the side chain which this block copolymer T has. R — t-butyl ether, diphenylethylene, benzyl, naphthalene or a cumyl group, and Me — sodium, potassium, or a cesium atom — it is — making the organic alkali metal expressed react and carbanion-izing — this — following general formula VI, [Formula 13]



What is necessary is to add alkylene oxide expressed with ( $R^2$  is the same here to the above), and just to grow up a graft chain.

[0021]Under the present circumstances, block graft copolymer T as trunk polymers which consist of the block chains B and C used as a starting material, First, about a monomer compound containing residue shown by said general formula V illustrated with 4-hydroxystyrene, 4-(1-methylethenyl) phenol, etc. The phenolic hydroxyl group is protected by trialkyl group or a trialkylsilyl group, Monomer compounds, such as this, trialkylsilyl styrene, or alpha-alkyl trialkylsilyl styrene, can be obtained by polymerizing by a living anionic polymerization method and then hydrolyzing from acid etc.

[0022]Although organic metallic compounds, such as n-butyl lithium, sec-butyl lithium, and tert-butyl lithium, are illustrated by initiator used for this polymerization, especially among these, sec-butyl lithium is preferred. What is necessary is just to decide this amount used according to a desired molecular weight, since a molecular weight of a polymer obtained with the amount of preparation compounds is determined. Since a degree of polymerization of the block chain C which constitutes obtained block copolymer T is ten or more, initiator concentration is adjusted so that it may usually become a  $10^{-2}$ – $10^{-4}$  mol / liter in a reactional solvent.

[0023]Although a polymerization is generally performed in an organic solvent, as an organic solvent used for this, a solvent for anionic polymerization, such as benzene, toluene, n-hexane, and a tetrahydrofuran, is preferred. 1 to 10 % of the weight is suitable for concentration of a monomer compound with which a polymerization is presented, and, as for a polymerization reaction, it is preferred to carry out under churning under a high vacuum below pressure  $10^{-5}$ Torr or in an inert gas atmosphere of argon, nitrogen, etc. from which it refined and toxic substances, such as moisture, were removed.

[0024]Desorption of a protective group can be easily performed by dropping acid, such as chloride or hydrobromic acid, under heating in solvents, such as dioxane, acetone, methyl ethyl ketone, and acetonitrile.

[0025]Thus, carbanion-ization of hydroxyl of obtained block copolymer T, One to 30% of the weight, concentration dissolves this in solvents, such as a tetrahydrofuran, so that it may become 1 to 10% of the weight preferably, organic alkali metal is added to this, and it is carried out by agitating at 0–40 °C for 30 minutes – 6 hours.

[0026]As organic alkali metal used for this reaction, although t-butoxypotassium, naphthalene potassium,

diphenylethylene potassium, benzylpotassium, cumyl potassium, naphthalene sodium, cumyl caesium, etc. are mentioned, for example, Especially among these, t-butoxypotassium is preferred.

[0027]After a check of this reaction made output react to trimethylsilyl chloride, It can be made to be able to precipitate in methanol, a sample which dried and isolated can be performed after refining by measuring disappearance of hydroxyl, and an increase of stock of a trimethylsilyl group by  $^1\text{H-NMR}$ , and a reaction to hydroxyl of organic alkali metal can be grasped quantitatively. It can also check that a block chain has received neither bridge construction nor a decomposition reaction by a GPC elution diagram.

[0028]Alkylene oxide carbanion-ized block copolymer T is indicated to be by said general formula VI below, for example, ethyleneoxide, propylene oxide, etc. — the shape of a steam — or it is liquefied, and in addition, if it agitates at 40–80 °C for 5 to 48 hours, a block graft copolymer can be obtained. If this is poured underwater, a block graft copolymer will precipitate, it is filtered, it dries and a polymerization solution which graft-ized alkylene oxide isolates.

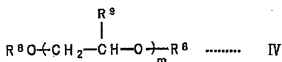
[0029]The characterization of this block graft copolymer can measure a number average molecular weight with a membrane osmometer, can determine structure and a presentation by an infrared absorption spectrum,  $^1\text{H-NMR}$ , and  $^{13}\text{C-NMR}$ , and can determine a degree of polymerization of a graft chain from that result. Judgment whether an object can be isolated or not and molecular weight distribution can be presumed by a GPC elution diagram.

[0030]Although a reaction for a polymerization of block copolymer T used as this trunk molecule and graft chain growth of this is usually performed in an organic solvent, a tetrahydrofuran, dioxane, tetrahydropyran, benzene, etc. are mentioned as an example of an organic solvent which can be used for this. As a terminator, a methyl iodide, benzyl chloride, TORISHIRIRU methyl chloride, etc. can be mentioned, for example.

[0031]It opts for control of the length of a graft chain in the number of mols of the block chain C contained in a block graft copolymer, quantity of organic alkali metal when carbanion-izing, and quantity of alkylene oxide. That is, the quantity of organic alkali metal must not exceed the number of mols of the block chain C, and the length of a graft chain is expressed with following expression \*\*.

(The number of mols of the number of mols / organic alkali metal of alkylene oxide)  $\times$  ARUKIRE Molecular weight of a NOKI side .... \*\*[0032]For example, in order for the length of a graft chain to manufacture a block graft copolymer of 2000 with a number average molecular weight, the block chain C — a  $7 \times 10^{-3} \text{ mol}$  — what is necessary is just to add 22 g of alkylene oxide for organic Al Cal metal to an included block graft copolymer, a  $5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ , in addition after carbanion-izing What is necessary is just to make the whole of each above-mentioned ingredient into equimolar, in order for the length of a graft chain to manufacture a block graft copolymer of 45 with a number average molecular weight. Furthermore, a number average molecular weight is attained by choosing the middle arbitrarily by a thing of 45–4400.

[0033]A solid polymer electrolyte of this invention is the general formula IV as a nonaqueous electrolyte to a block graft copolymer produced by doing in this way, [Formula 14]



here —  $\text{R}^{\text{a}}$  — an alkyl group with a hydrogen atom and 1–3 carbon atoms. An aryl group, an acyl group, a silyl

group or a cyano alkyl group, and  $R^9$  A hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and m — one to 25 integer — and a number average molecular weight — 1200 or less [ 45 or more ] — it is — it is obtained by adding the polyalkylene oxide which consists of a repeating unit expressed, and lithium system mineral salt. [0034]The polyalkylene oxide added by the above-mentioned block graft copolymer, Although it has very high compatibility to the graft chain of this copolymer, to the block chain B (portion holding a mechanical strength), are immiscible, a high dielectric constant and \*\*\*\* — it having low steam pressure (steam pressure is zero substantially or more in  $n=8$ ), and the nonaqueous electrolyte which was moreover excellent in the solubility over lithium system mineral, ionic dissociation ability, etc. being formed, and, In the solid polymer electrolyte of this invention, it is held at stability with the strong osmotic pressure committed to a graft chain with a liquid state.

[0035]In such polyalkylene oxide, a diethylene glycol, Triethylene glycol, tetraethylene glycol, a polyethylene glycol, Diethylene glycol monomethyl ether, polyethylene-glycol monoethyl ether, Polyethylene-glycol monopropyl ether, diethylene glycol dimethyl ether, Polyethylene-glycol wood ether, polyethylene-glycol diethylether, A compound which transposed polyethylene-glycol dipropyl ether and ethylene glycol structure of these compounds to propylene glycol structure is mentioned, and it is used in one sort or two sorts or more of the combination.

[0036]And as lithium system mineral salt added here,  $LiClO_4$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiPF_6$ ,  $LiAsF_6$ ,  $LiCF_3SO_3$ ,  $LiN(CF_3SO_2)_2$ , etc. are mentioned and it is used in one sort or two sorts or more of combination chosen from these.

[0037]An addition of this lithium system mineral salt is good to consider it as 0.05–10-mol % to an alkylene oxide unit expressed with the general formula II of said block graft copolymer, 0.1–5 mol /of salt concentration to said polyalkylene oxide is [ 1. ] 0.5–3 mol/l. preferably. The number of ion careers in an electrode decreases in less than 0.1 mol/l., and an electrode capacity factor falls.

[0038]As for especially an addition rate over a block graft copolymer of a nonaqueous electrolyte which consists of this polyalkylene oxide and lithium system mineral salt, 100 to 300 % of the weight is preferred 20% of the weight or more.

[0039]There is no restriction in particular in a combination method of lithium system mineral salt to a block graft copolymer, and polyalkylene oxide, for example, lithium system mineral salt and polyalkylene oxide are added to a block graft copolymer, After dissolving a method and a block graft copolymer which are mechanically kneaded under ordinary temperature or heating, and lithium system mineral salt in a common good solvent, a method of immersing a film obtained by forming membranes in polyalkylene oxide, etc. can be chosen arbitrarily. Since a saturation content of polyalkylene oxide which can hold a block graft copolymer is uniquely decided by presentation of a graft chain, especially a latter method is simple although a film-like solid polymer electrolyte is adjusted, and can be said to it as a high method of reproducibility.

[0040]

[Embodiment of the Invention]Although an example is given and an embodiment of the invention is described concretely hereafter, this invention is not limited to these. The block copolymer in an example connects each ingredient by “-b-”, For example, Polly p-trimethylsilyl styrene, Polly p-hydroxystyrene, The three-ingredient 3 yuan block copolymer of Polly p-trimethylsilyl styrene, Express “poly (p-trimethylsilyl styrene b-p-hydroxystyrene b-p-trimethylsilyl styrene)”, and a graft copolymer connects each ingredient by “-g-”, For example, Polly p-trimethylsilyl styrene, Polly p-hydroxystyrene, The block graft copolymer of three ingredients

of 3 yuan block copolymers of Poly p-trimethylsilyl styrene, and polyethylene oxide, It is written as "poly [p-trimethylsilyl styrene b-(p-hydroxystyrene g-ethyleneoxide)-b-p-trimethylsilyl styrene]."

[0041]

[Example]

(Example 1-1) [Poly (p-trimethylsilyl styrene b-p-hydroxystyrene b-p-trimethylsilyl styrene) ... composition of block copolymer T used as a trunk polymers chain]

The  $1.9 \times 10^{-4}$  mol of sec-butyl lithium was taught as an initiator into 250 ml of tetrahydrofurans under the high vacuum of  $10^{-5}$  Torr. This mixed solution is kept at  $-78^{\circ}\text{C}$ , and 10.4 g of p-trimethylsilyl styrene diluted with 100 ml of tetrahydrofurans is added, and it was made to polymerize, agitating for 30 minutes. This reaction solution assumed red. Next, 9.9g of p-tert-butoxystyrene diluted with 85 ml of tetrahydrofurans was added, and it was made to polymerize in 30 minutes and under churning. This solution assumed yellow. 10.3g of p-trimethylsilyl styrene diluted with 95 ml of tetrahydrofurans was added to this, and it was made to polymerize in 30 more minutes and under churning. At this time, the solution assumed red again. After settling the polymer obtained by pouring out a reaction mixture into methanol after the end of a polymerization, it dissociated and dried and a 30.6-g polymer was obtained.

[0042]The GPC elution diagram of this polymer is monophasicity.

Molecular weight distribution (Mw/Mn) also showed 1.09 and very high monodisperse nature.

The number average molecular weights measured by membrane osmometry were  $16.3 \times 10^4$  g / mol, and the infrared absorption spectrum and the analysis result of  $^1\text{H-NMR}$  were as follows.

Infrared-absorption-spectrum (absorption-maximum wave number: /cm, KBr); 2954, 2925, 1600, 1506, 1450, 1400, 1365, 1247, 1162, 1114, 854, 835, 755 and 725,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ );

0.1-0.3 ppm : (s, 9H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )

1.2-1.4 ppm : (s, 9H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

1.0-2.1ppm: (broadcloth, 3H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}$ )

6.2-6.8 ppm : (broadcloth, 4H,  $-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4$ )

7.0-7.4 ppm : (broadcloth, 4H,  $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ )

[0043]From these results, it was checked that the obtained polymer is poly (p-trimethylsilyl styrene b-p-tert-butoxystyrene b-p-trimethylsilyl styrene). p-trimethylsilyl styrene of both ends was [ 310 and p-tert-butoxystyrene of the degree of polymerization of each monomer ] 300 and a total of 920, respectively.

[0044]Next, by dissolving the obtained triblock copolymer in acetone and performing hydrolysis of bottom 6 hours of flowing back using chloride, The poly (p-trimethylsilyl styrene b-p-hydroxystyrene b-p-trimethylsilyl styrene) which consists of 34 copies of 32 copies of 34 copies of p-trimethylsilyl styrene / p-hydroxystyrene / p-trimethylsilyl styrene was compounded. The infrared absorption spectrum of this triblock copolymer and the analysis result of  $^1\text{H-NMR}$  were as follows.

Infrared-absorption-spectrum (absorption-maximum wave number: /cm, KBr); 3300, 3010, 2945, 1600, 1506, 1448, 1400, 1247, 1162, 852, 836, 755 and 725,  $^1\text{H-NMR}$  (1, 4-Dioxane-d8);

-0.1-0.1 ppm : (s, 9H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )

0.9-2.1ppm: (broadcloth, 3H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}$ )

6.1-6.5 ppm : (broadcloth, 4H,  $-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4$ )



6.8–7.2 ppm : (broadcloth, 4H,  $-O-C_6H_4$ )

[0045]The composition ratio and the molecular weight of p-trimethylsilyl styrene / p-hydroxystyrene / p-trimethylsilyl styrene in this poly (p-trimethylsilyl styrene b-p-hydroxystyrene b-p-trimethylsilyl styrene), It can choose from the charge of each monomer, and the concentration of an initiator arbitrarily.

[0046](Example 1-2) [Poly (p-trimethylsilyl styrene b-p-hydroxystyrene b-p-trimethylsilyl styrene) ... carbanion-izing by the organic alkali metal of block copolymer T used as a trunk polymers chain] Poly (p-trimethylsilyl styrene b-p-hydroxystyrene b-p-trimethylsilyl styrene) 7.9 g obtained in said Example 1-1 was dissolved in a 400-ml tetrahydrofuran under the high vacuum. 0.017-mol tert-butoxypotassium was added to this solution at 40 °C. After adding a 0.17 more-mol methyl iodide and making this solution react after 1-hour churning, the polymer obtained by pouring out reaction mixture into methanol was settled, and it dissociated.

[0047]When this polymer was analyzed by  $^1H$ -NMR, the peak of hydroxyl disappeared and it checked that the peak of a methoxy group was increasing. The molecular weight distribution ( $M_w/M_n=1.09$ ) searched for from the elution diagram of GPC was not different from carbanion-izing or before. The carbanion-ized reaction of the hydroxyl of a block copolymer advanced quantitatively, and it became clear from the above result to have not produced side reactions, such as cutting of a main chain and bridge construction.

[0048](Example 1-3) [Composition of the block graft copolymer from poly (p-trimethylsilyl styrene b-p-hydroxystyrene b-p-trimethylsilyl styrene) by ethyleneoxide]

Poly (p-trimethylsilyl styrene b-p-hydroxystyrene b-p-trimethylsilyl styrene) 8.0 g obtained in said Example 1-1 was dissolved in a 390-ml tetrahydrofuran under the high vacuum of  $10^{-5}$ Torr. The tert-butoxypotassium of 8.5 millimols was added to this solution at 25 °C, and 13.2 g of ethyleneoxide was added after 1-hour churning. This was kept at 70 °C and churning was continued for 20 hours. Then, since a methyl iodide is added and the polymerization was stopped, reaction mixture was poured underwater, precipitation separation of the polymer was carried out, it dried and a 21.2-g polymer was obtained.

[0049]The GPC elution diagram of this polymer had good symmetry at monophasicity, and when molecular weight distribution ( $M_w/M_n$ ) also showed 1.1 and very narrow monodisperse nature, it checked that this was a single polymer. The rate of graft-izing to p-hydroxystyrene which is a trunk molecule as for the result of the  $^{13}C$ -NMR measurement which number average molecular weights are  $44 \times 10^4$  g / mol, and is further shown in an infrared absorption spectrum and drawing 1 by light scattering measurement is about 100%.

The presentation of polyethylene oxide checked that the degree of polymerization of a graft chain was 21 (a number average molecular weight is 924g/mol) 63%.

The measurement result by infrared-absorption-spectrum (absorption maximum wave number / cm, KBr); 3438, 3081, 2919, 1600, 1511, 1492, 1452, 1351, 1247, 1125, 950, 838, 757 and 725, and  $^{13}C$ -NMR (THF-d8), It is shown in drawing 1.

[0050]The film which dissolved this block graft copolymer in 1 and 4-dioxane, and formed membranes was processed with the osmic acid which is a stain, and the taken electron microscope photograph was shown in drawing 2. Since osmic acid dyes selectively only polyethylene oxide which is a graft chain, it corresponds to the Poly p-trimethylsilyl styrene phase (trunk chain) which the polyethylene oxide phase (graft chain) which the black phase was dyed among the figure, and a white phase were not dyed. That is, it turns out that a polyethylene oxide phase is a "matrix" and this film forms the clear micro phase separation structure of a

"ball" in a Poly p-trimethylsilyl styrene phase.

[0051] In order to know the glass transition temperature ( $T_g$ ) and the melting point ( $T_m$ ) of this film, heat capacity measurement by differential scanning calorimeter DSC-20 (trade name by the SEIKO electronic industry company) was performed. As a result, although  $T_g$  of p-trimethylsilyl styrene was observed with 115 \*\*,  $T_m$  of polyethylene oxide was not found but it became clear that clear  $T_g$  exists near -43 \*\* conversely. Polyethylene oxide which is a graft chain did not crystallize, but this has suggested that it is an amorphous state altogether. In the thermometric analysis using a differential thermal analysis system (TG/DTA), the loss on heating of this copolymer was not observed at all to 300 \*\*, but it turned out [ thermal stability ] dramatically that it is good. From 305 \*\*, the rapid pyrolysis started and it carbonized thoroughly at 450 \*\*.

[0052](Example 1-4) [Production and its evaluation of a solid polymer electrolyte]

Thus, after dissolving the block graft copolymer 3.0g and  $\text{LiClO}_4$  0.6g which were obtained in 60 ml of 1 and 4-dioxane, it cast on the Teflon board. Subsequently, under the argon gas air current, after settling at the room temperature for 24 hours and removing a superfluous solvent, reduced pressure drying was carried out at 90 more \*\* for 24 hours, and the thin film about 30 micrometers thick was obtained. Next, it took out, after this thin film was immersed for 1 hour into the polyethylene-glycol wood ether ( $M_n=350$ ) which dissolved 1 mol/l.  $\text{LiClO}_4$ , and it dried at 80 \*\* for 24 hours.

[0053] Thus, the obtained polymers solid electrolyte thin film, In spite of containing 200% of the weight of polyethylene-glycol wood ether to prudence of a block graft copolymer, It was tough and the elastic modulus by dynamic viscosity sex-test machine RSA-II (trade name by a Rheometric Inc. company) showed more than  $2.2 \times 10^7$  dyne/cm<sup>2</sup>. Even if it compressed this polymers solid electrolyte thin film by the load of 50 kg/cm<sup>2</sup>, the polyethylene-glycol wood ether added inside did not exude.

[0054] In the thermometric analysis using a differential thermal analysis system, since there is no weight loss of this thin film to 170 \*\*, and very high thermal stability is shown and a volatile constituent does not occur in an elevated temperature, it can be called a solid polymer electrolyte with very high safety. Start this film to 10 mm in diameter disc-like, and an electrode is formed in both sides on both sides of a lithium pole board, alternating-current-impedance with a frequency of 5-Hz - 5 MHz measuring device: — multi-frequency LCR meter: — ionic conductivity was computed by the complex impedance method using the model 4192A (trade name by YOKOGAWA Hewlett Packard). As a result, in  $1.4 \times 10^{-4}$  S/cm and 80 \*\*, the value of  $1.0 \times 10^{-3}$  S/cm was obtained at 25 \*\*.

[0055](Examples 2-9) [Different polyalkylene oxide of a kind, the solid polymer electrolyte which added lithium system mineral salt, and its evaluation]

In Example 1-4, polyalkylene oxide and lithium system mineral salt were changed as shown in Table 1, and also the solid polymer electrolyte was produced on the same conditions, and the same examination was done, it evaluated, and the result was written together to Table 1.

[0056]

[Table 1]

ポリアルキレンオキサライドとリチウム系無機塩の種類と添加率					
実施例	ポリアルキレンオキサライド (添加量)	リチウム系無機塩の種類		添加率 (重量%)	減圧率 (%)
		種類	濃度 (%)		
実施例 2	ポリエチレングリコール、Mn 200	$\text{LiClO}_4$	1.0	230	2.3
実施例 3	ポリエチレングリコール、Mn 1000	$\text{LiBF}_4$	1.0	200	3.1
実施例 4	ジエチレングリコールモノメチルエーテル	$\text{LiPF}_6$	3.0	140	4.3
実施例 5	ジエチレングリコールジメチルエーテル	$\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	2.0	190	3.9
実施例 6	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn 350	$\text{LiAsF}_6$	1.0	210	2.1
実施例 7	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn 500	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	2.0	200	3.3
実施例 8	ジエチレングリコールジメチルエーテル (20) (80)	$\text{LiClO}_4$	1.0	220	1.9
実施例 9	ジエチレングリコールジメチルエーテル、Mn 200 ポリエチレングリコールジメチルエーテル、 Mn 350	$\text{LiBF}_4$	1.0	210	1.9

\*: (モル/リットル)、 \*\*: ( $10^7$  dyne/cm<sup>2</sup>)、 \*\*\*: (80°C、 $10^{-3}$  S/cm)

[0057] In the solid polymer electrolyte of this invention, this showed that film strength hardly fell and high ionic conductivity was shown, in spite of having contained a lot of polyalkylene oxides and lithium system mineral salt.

[0058] (Examples 10-14) [Evaluation of a block graft copolymer with a different graft chain, and the solid polymer electrolyte produced from these]

A block graft copolymer with the graft chain of the presentation which changes the quantity of the ethyleneoxide to add in Example 1-3, and is shown in Table 2 is compounded, It changed into polyalkylene oxide and the lithium system mineral salt which were shown in Table 3 as a nonaqueous electrolyte, and also

the solid polymer electrolyte was produced similarly, the same examination was done, and the evaluation result was written together to Table 3.

[0059]

[Table 2]

サンプル No.	エチレン オキシサドの 添加量 (g)	グラフト鎖			ブロッカーグラフト共重合体の 数平均分子量 ( $M_n \times 10^{-4}$ )	
		組成 (%)	数平均分子量 ( $M_n$ )	重合度 (n)	グラフト鎖部分	全体
T-1	19.6	71	1330	30	38.9	56.2
T-2	23.1	74	1588	36	47.0	63.3
T-3	29.5	79	2000	45	60.0	76.3

[0060]

[Table 3]

プロットグラフの 共有体の サンプル No.	ポリアルケンオキサイドとリチウム系無機塩の種類と添加率							弾性率 (**)	伸び率 (%)	イオン 伝導度 (***)
	ポ リ ア ル キ レ ン オ キ サ イ ド (総量比)	リチウム系無機塩		添加率 (重量%)	弾性率 (**)					
		種類	濃度 (%)							
実施例 10	T-1	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn 350	LiClO <sub>4</sub>	1.0	280	1.7	58	1.7		
実施例 11	T-1	ポリエチレングリコール、Mn 200	LiBF <sub>4</sub>	1.0	290	1.7	60	2.1		
		ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn 350	(50)							
実施例 12	T-2	ジエチレングリコールジエチルエーテル	LiPF <sub>6</sub>	1.5	290	1.0	37	4.3		
実施例 13	T-2	ジエチレングリコールジエチルエーテル	(10)							
		ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn 350	(90)							
実施例 14	T-3	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn 350	LiClO <sub>4</sub>	1.5	220	0.5	89	1.8		

\* : ( $10^7$  dyne/cm<sup>2</sup>)、\*\* : ( $10^{-3}$  S/cm)、\*\*\* : (80°C、 $10^{-3}$  S/cm)

[0061](Comparative example 1) In accordance with the formation method of the solid polymer electrolyte of a statement, the film state solid electrolyte of 100 micrometers of thickness was produced to U.S. Pat. No. 5,296,318. Polymer dissolves 1.5 g of propylene carbonate which dissolved LiPF<sub>6</sub>(KynarFLEX2801 (trade name by Atochem) 1.5g, and 1 mol/L) in a 9-g tetrahydrofuran. After mixing, the cast was carried out on the petri dish made from Teflon, and the film of 100 micrometers of thickness was obtained by neglecting it under a room temperature for 10 hours. When this film was neglected on the glass plate half a day, the propylene carbonate of the electrolysis solution flowed out of the inside of the film.

[0062](Comparative example 2) When the film produced by the comparative example 1 was saved for three days in a 60 °C thermostat, the weight of the film decreased 20%. In connection with this, ionic conductivity also got worse from  $6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  (25 °C) to  $7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ .

[0063] This invention is not limited to the above-mentioned embodiment. The above-mentioned embodiment is illustration.

No matter what thing what has the substantially same composition as the technical idea indicated to the claim of this invention, and does the same operation effect so may be, it is included by the technical scope of this invention.

[0064] For example, although the above-mentioned explanation explained the solid polymer electrolyte of this invention as what is used as a rechargeable battery element, it cannot be overemphasized that it is effective even if it uses this invention for various solid electrochemical elements, such as a primary battery, a capacitor, an electrochromic display, or a sensor.

[0065]

[Effect of the Invention] The block graft copolymer of the new presentation which is the component the solid polymer electrolyte of this invention, 1) The trunk molecule with two high mechanical strengths which shows clear micro phase separation structure forms the false structure of cross linkage, Since the duty of structure preserving is achieved and 4 graft ingredients which raise material strength and from which 3 graft ingredients form a continuous phase, and secure the passage of a metal ion also with a low molecule comparatively have a function as a compatibilizer, Since a volatile constituent is not contained in 5 system which can hold a lot of electrolyte components stably in a film, it excels in the thermal stability at the time of an elevated temperature, and has various characteristics, like safety is high.

[0066] When the solid polymer electrolyte which added the nonaqueous electrolyte which becomes a block graft copolymer of this invention from polyalkylene oxide and lithium system mineral salt is applied to rechargeable lithium-ion batteries which carry out operating at high temperatures, such as an object for electric power flat, and an electromobile, therefore, the miniaturization of a cell, It is dramatically effective in thin-film-izing, and a cell with very high safety is producible.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a drawing showing the  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of the block graft copolymer obtained in Example 1-3 of this invention.

[Drawing 2] It is the transmission electron microscope photograph which carried out dyeing processing of the film which formed membranes from the block graft copolymer obtained in Example 1-3 of this invention, and showed the presentation.

[Translation done.]